I. ÜBER DOPPELSALZE DES JODTRICHLORIDS MIT CHLORIDEN ZWEIWERTIGER METALLE.

II. ÜBER DOPPELSALZE DES ANTIMONPENTA-CHLORIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

VORGELEGT

AM 11. NOVEMBER 1901

VON

FRIEDRICH SCHLEGELMILCH

AUS

COBURG.

ACAD.
UGD.BAT
BIBL

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1902.

Herrn Obermedizinalrat Prof. Dr. **A. Hilger,** als Vorstand des Laboratoriums, und Herrn Privatdozent Dr. **R. F. Weinland,** unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde und dessen stets gern erteiltem Rate ich einen grofsen Teil meiner wissenschaftlichen Ausbildung verdanke, spreche ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

MEINEN TEUREN ELTERN

IN LIEBE GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0112

I. Über Doppelsalze des Jodtrichlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle.

Doppelsalze des Jodtrichlorids mit Metallchloriden kennt man bis jetzt von den Alkalimetallen, vom Ammonium und vom Magnesium. Filhol,[1] der Entdecker dieser Salze, stellte das Kalium-, Ammonium- und Magnesiumsalz, H. L. Wells und H. L. Wheeler[2] stellten das Rubidium-,[3] Cäsium-, Natrium- und Lithiumsalz dar.

Filhol beobachtete die Salze, als er auf Jodate starke Salzsäure einwirken liefs:

$$JO_3K + 6\,HCl = JCl_3.KCl + 3\,H_2O + Cl_2.$$

Auf diese Weise stellte er auch das Magnesiumsalz dar, aber die Methode versagte beim Calcium-, Zink-, Quecksilber- und Silberjodat.

Filhol konstatierte dann noch, dafs sich das Kalium- und Ammoniumsalz auch direkt aus den Komponenten bilden: Man leitet in die konzentrierte wässerige Lösung des betreffenden Jodids oder in die mit Jod versetzte Lösung des Chlorids Chlor bis zur Sättigung ein. Diesen Weg schlugen auch Wells und Wheeler ein.

Die Zusammensetzung der Körper entspricht der Formel:

$$JCl_3.R^1Cl.$$

---

[1] *Journ. Pharm.* **25** (1839), 431 und 506.

[2] *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 255.

[3] Das Rubidiumsalz wurde auch von H. Erdmann (*Arch. Pharm.* **232** [1894], 30) gelegentlich der Untersuchung einiger Rubidiumverbindungen erhalten.

Das Natrium- und Lithiumsalz enthalten noch Krystallwasser, dem Magnesiumsalz legt Filhol die Formel $2JCl_3 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2O$[1] bei.

Ich suchte besonders die Frage zu behandeln, ob andere, als die genannten Chloride in der That nicht die Fähigkeit besitzen, sich mit Jodtrichlorid zu verbinden. Es zeigte sich bei dieser Untersuchung, dafs aufser den Chloriden der Erdalkalimetalle (Beryllium, Calcium und Strontium) auch Chloride zweiwertiger Schwermetalle (Zink, Nickel, Kobalt und Mangan) dazu im stande sind. Dagegen konnten Verbindungen des Jodtrichlorids mit Chloriden dreiwertiger Metalle (Aluminium, Eisen, Chrom, Wismut) nicht beobachtet werden.

Die Zusammensetzung der Doppelsalze entspricht in Beziehung auf das molekulare Verhältnis zwischen den Komponenten der von Filhol für das Magnesiumsalz aufgestellten Formel:

$$2JCl_3.R^{II}Cl_2.8H_2O.$$

Zur Darstellung der Salze setzt man zu der gesättigten wässerigen Lösung des betreffenden Chlorids Jod (und zwar um etwa die Hälfte mehr, als die obige Formel verlangt) und leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Chlor ein, bis alles Jod in Lösung gegangen ist. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit; kühlt man sodann unter weiterem Einleiten von Chlor ab, so scheidet sich das betreffende Doppelsalz aus.

Da sich ein Teil des Jodtrichlorids in Jodsäure und Chlorwasserstoff zersetzt:

$$2JCl_3 + 3H_2O = 5HCl + JO_3H + JCl,$$

so führt dieses Verfahren bei denjenigen Metallen, deren Jodate schwer löslich sind, z. B. beim Calciumjodat, nicht zum Ziele, man erhält Jodat und das Jodtrichloriddoppelsalz nur in sehr untergeordneter Menge und vermischt mit Jodat.[2] In diesen Fällen mufs zur Zerstörung der Jodsäure Salzsäure hinzugefügt werden, welche Säure Wells und Wheeler bei der Darstellung des Cäsiumsalzes aus demselben Grunde mit Erfolg angewandt haben. Fügt

[1] Es sei hier im voraus bemerkt, dafs ich bei diesem Körper einen anderen Wassergehalt (8 Mol.) fand.

[2] Durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte, mit Jod versetzte Lösung von Baryum- oder Calciumchlorid läfst sich bekanntlich leicht Jodat darstellen. Grosourdy (*J. chim. méd.* **9**, 248; Graham-Otto, Lehrb. anorg. Chem., 5. Aufl., I, 472).

man aber bei den in Salzsäure schwer löslichen Chloriden zuviel von dieser Säure hinzu, so findet leicht eine Ausscheidung des betreffenden Chlorids statt, wie beim Calcium- und Strontiumchlorid; die Menge der zugesetzten Salzsäure mufs daher eine ganz bestimmte sein.[1] An der Schwerlöslichkeit des Chlorids in Salzsäure scheiterten auch die Versuche, das Baryum- und Cadmiumsalz darzustellen; ohne Zusatz von Salzsäure oder bei Gegenwart von wenig Salzäure schied sich Jodat, bei Zusatz von mehr Salzsäure Chlorid aus.

Die Salze werden durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Doppelsalze zeigen gutes Krystallisationsvermögen. Sie sind aber wenig beständig; die meisten zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator im Laufe eines Tages vollständig: Jodtrichlorid und Wasser verflüchtigen sich und es hinterbleibt das betreffende Metallchlorid. In einer Atmosphäre von Jodtrichlorid, wie sie in einem zum Trocknen der Salze benutzten Exsikkator bald entsteht, sind die Körper etwas weniger zersetzlich. An der Luft werden alle feucht und zerfliefsen; bei einigen bildet sich dabei allmählich Jodat. Beim Erhitzen verflüchtigen sich Jodtrichlorid und Wasser. Schüttelt man die Salze mit Tetrachlorkohlenstoff, so entzieht ihnen dieser das Jodtrichlorid. Kalilauge wirkt auf die Salze wie auf Jodtrichlorid ein, es bildet sich Jodat unter Ausscheidung von Jod:

$$5JCl_3 + 18KOH = 3JO_3K + 15KCl + J_2 + 9H_2O.$$

Was die Konstitution dieser sehr halogenreichen Körper betrifft, so könnte man dieselben, entsprechend der Auffassung der Alkalisalze als Pentahalogenide, als Polyhalogenverbindungen der betreffenden Metalle ansehen, z. B. das Kobaltsalz als

$$CoCl_8J_2.8H_2O,$$

in welchem Falle das Kobalt zehnwertig wäre. Dieser an sich unwahrscheinlichen Annahme einer so hohen Wertigkeit einiger Elemente scheint mir im Hinblick auf das beschriebene Verhalten der Körper, besonders gegen Tetrachlorkohlenstoff, wobei ihnen Jodtrichlorid entzogen wird, diejenige vorgezogen werden zu müssen, nach welcher sie Doppelsalze des Jodtrichlorids mit den betreffenden Chloriden

[1] Die Einzelheiten der Darstellung s. unten bei den betreffenden Salzen.

vorstellen.[1] So reihen sie sich an die entsprechenden Verbindungen anderer dreiwertiger Elemente an und erscheinen, wie z. B. die Chloraurate oder Fluorborate als Salze einer Säure JCl_4H, das heifst, es sind Chlorjodite. Vom dreiwertigen Jod sind somit die Chlorderivate beständiger, als die Sauerstoffderivate. Auch die Chloride der in Beziehung auf ihre Stellung im periodischen System und in anderer Hinsicht mit Jod vergleichbaren Elemente Antimon und Tellur liefern eine Reihe von Doppelsalzen mit Metallchloriden, z. B. $SbCl_3.RbCl$; $TeCl_4.2KCl$.

Es sei hinzugefügt, dafs Wells und Wheeler[2] bei ihren Untersuchungen über die Alkalitrihalogenide gleichfalls zu dem Schlufs gelangen, dafs es sich bei diesen, z. B. bei KCl.ClJ, um Doppelsalze, bei genannter Verbindung also um ein Kaliumchlorhypojodit handle.

Auch G. Oddo[3] fand bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Jodtrichlorid in Phosphoroxychlorid eine Analogie desselben mit Goldchlorid und Eisenchlorid, und auch er stellt die Doppelsalze, die diese Chloride bilden, in Parallele mit denen des Jodtrichlorids.

Endlich sei noch erwähnt, dafs aufser dem Baryum- und Cadmiumchlorid noch einige andere Chloride unter den oben beschriebenen Bedingungen sich nicht mit Jodtrichlorid zu verbinden scheinen. Es sind dies: Kupferchlorid, Quecksilberchlorid und Bleichlorid. Bei letzterem liegt der Grund wohl an dessen Schwerlöslichkeit in Wasser und Salzsäure, ähnlich, wie bei dem Baryumchlorid; bei dem Kupferchlorid kann dies nicht die Ursache sein, auch Quecksilberchlorid löst sich ziemlich leicht in Salzsäure.

Im folgenden sind die einzelnen Doppelsalze beschrieben.

1. Jodtrichlorid-Kobaltchlorür, $2JCl_3.CoCl_2.8H_2O$.

Man fügt zu einer gesättigten Lösung von 10 g $CoCl_2.6H_2O$ in Wasser 15 g Jod und leitet bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ein, bis alles Jod gelöst ist. Sollte sich hierbei bereits das Doppelsalz oder Kobaltchlorür ausgeschieden haben, so mufs man erwärmen, bis alles wieder gelöst ist. Beim Erkalten, wobei fortwährend Chlor

---

[1] Entsprechend dieser Anschauung wurden auch die Körper im obigen Doppelsalze genannt.

[2] *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 85 u. 442.

[3] *Chem. Centrbl.* **1901**, II, 905; *Gazz. chim. ital.* **31**, II, 151.

eingeleitet werden muſs, scheidet sich dann das Doppelsalz aus; seine Menge kann durch Abkühlen der Lösung mit Eis vermehrt werden.

Das Jodtrichlorid-Kobaltchlorür bildet hygroskopische, dunkelorangerote Nadeln. Bei seiner Zersetzung in trockener Luft hinterbleibt Kobaltchlorür. Schüttelt man das Salz mit Tetrachlorkohlenstoff, so zerfällt es: Jodtrichlorid löst sich, während Kobaltchlorür ungelöst bleibt.

Analyse.

Zur Bestimmung von Chlor und Jod wurde das Salz (und ebenso die folgenden), um einen Verlust an Halogen zu vermeiden, direkt in wässeriger schwefliger Säure in mäſsigem Überschuſs gelöst, und die Halogenwasserstoffsäuren nach Zusatz von reichlich Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt. Der Gehalt des Niederschlages an Jodsilber wurde auf bekannte Weise durch Überleiten von Chlor bestimmt.

Das Kobalt wurde aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch abgeschieden.

I. 0.5505 g Salz lieferten 0.0436 g Co = 7.9 % Co.
0.4387 g Salz lieferten 0.9512 g Halogensilber, wovon 0.9090 g 0.8046 g AgCl ergaben = 34.5 % J,
= 37.8 % Cl.

II. 0.6668 g Salz lieferten 0.0514 g Co = 7.7 % Co.
0.5766 g Salz lieferten 1.2608 g Halogensilber, wovon 0.9219 g 0.8156 g AgCl ergaben = 34.9 % J,
= 38.0 % Cl.

III. 0.7055 g Salz lieferten 0.0558 g Co = 7.9 % Co.

Berechnet für $2JCl_3.CoCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II	III
Co	7.98 %	7.9	7.7	7.9
Cl	38.29 „	37.8	38.0	—
J	34.27 „	34.5	34.9	—
H_2O	14.46 „	—	—	—
	100.00 %			

2. Jodtrichlorid-Nickelchlorür, $2JCl_3.NiCl_2.8H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man genau, wie bei der Kobaltverbindung (10 g $NiCl_2.6H_2O$ und 15 g Jod).

Es bildet zeisiggrüne, feine Nadeln und verhält sich gegen Tetrachlorkohlenstoff wie das Kobaltsalz.

Analyse.

Das Nickel wurde elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen.

Zur Bestimmung des Wassers wurde das Salz in einem Rohre, welches mit einer Kupfer- und Silberspirale beschickt war, mit Bleioxyd erhitzt, und das Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen.

I. 0.5759 g Salz lieferten 0.0461 g Ni = 8.0 % Ni.
0.4004 g Salz lieferten 0.8762 g Halogensilber, wovon 0.7851 g
0.6942 g AgCl ergaben = 35.2 % J,
= 38.0 % Cl.

II. 0.7000 g Salz lieferten 0.0560 g Ni = 8.0 % Ni.
0.7727 g Salz lieferten 0.1653 g H_2O = 21.4 % H_2O.

III. 0.5797 g Salz lieferten 0.0435 g Ni = 7.5 % Ni.

Berechnet für $2JCl_3.NiCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II	III
Ni	7.90 %	8.0	8.0	7.5
Cl	38.32 „	38.0	—	—
J	34.31 „	35.2	—	—
H_2O	19.47 „	—	21.4	—
	100.00 %			

3. Jodtrichlorid-Manganchlorür, $2JCl_3.MnCl_2.8H_2O$.

Man erhält dieses Salz auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, indem man 12 g $MnCl_2.4H_2O$, 10 g Wasser und 22 g Jod anwendet.

Das Salz stellt orangerote, feine Nadeln dar und ist das beständigste unter den Schwermetalldoppelsalzen.

Analyse.

Das Mangan wurde aus der mit schwefliger Säure versetzten Lösung des Salzes mit Soda heifs gefällt und als Mn_3O_4 zur Wägung gebracht.

I. 1.0494 g Salz lieferten 0.1080 g Mn_3O_4 = 7.4 % Mn.
0.6597 g Salz lieferten 1.4442 g Halogensilber, wovon 0.6863 g
0.6063 g AgCl ergaben = 35.4 % J,
= 37.9 % Cl.

II. 1.0178 g Salz lieferten 0.1082 g Mn_3O_4 = 7.7 % Mn.
0.4996 g Salz lieferten 1.0892 g Halogensilber, wovon 0.8781 g
0.7768 g AgCl ergaben = 34.9 % J,
= 37.9 % Cl.

Berechnet für $2JCl_3.MnCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Mn	7.48 %	7.4	7.7
Cl	38.50 „	37.9	37.9
J	34.45 „	35.4	34.9
H_2O	19.57 „	—	—
	100.00 %		

4. Jodtrichlorid-Zinkchlorid, $2JCl_3.ZnCl_2.8H_2O$.

Dieses Salz erhält man auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, aber man fügt, um die Abscheidung basischer Salze zu verhindern, etwas Salzsäure hinzu. Hat man zu der konzentrierten Lösung des Zinkchlorids denselben Überschufs an Jod zugesetzt, wie bei den beschriebenen Körpern, das heifst im Ganzen auf ein Atom Zink drei Atome Jod, so scheidet sich das Salz in goldgelben Blättchen aus. Bei Anwendung einer weniger konzentrierten Lösung des Zinkchlorids und bei Zusatz eines gröfseren Überschusses an Jod, etwa auf ein Atom Zink vier Atome Jod, erhält man das gleiche Salz in goldgelben feinen Nadeln.

Analyse.

Das Zink wurde mit Soda als basisches Karbonat gefällt und als ZnO gewogen.

I. Blättchen:

1.2246 g Salz lieferten 0.1398 g ZnO = 9.2 % Zn.

0.5683 g Salz lieferten 1.2106 g Halogensilber, wovon 0.8256 g 0.7307 g AgCl ergaben = 34.0 % J,
= 37.1 % Cl.

II. Nadeln:

0.5976 g Salz lieferten 0.0634 g ZnO = 8.5 % Zn.

III. 0.7315 g Salz lieferten 1.5586 g Halogensilber, wovon 0.9017 g 0.7987 g AgCl ergaben = 33.8 % J,
= 37.2 % Cl.

Berechnet für $2JCl_3.ZnCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II	III
Zn	8.75 %	9.2	8.5	—
Cl	37.98 „	37.1	—	37.2
J	33.97 „	34.0	—	33.8
H_2O	19.30 „	—	—	—
	100.00 %			

5. Jodtrichlorid-Berylliumchlorid, $2JCl_3.BeCl_2.8H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 5 g $BeCl_2.6H_2O$ in 5 g Wasser und 2 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 und fügt 13 g Jod hinzu. Diese Mischung stellt man in Wasser von 10° und leitet Chlor ein. Die Lösung wird dann durch eine Kältemischung bis zum Erstarren abgekühlt und das Salz nach Aufstreichen auf kalten Thon sofort in den Exsikkator gebracht. Es bildet goldgelbe, sehr hygroskopische Nadeln, die auch im Exsikkator in einer Atmosphäre von Jodtrichlorid nur wenige Stunden beständig sind.

Analyse.

Das Beryllium wurde durch Ammoniak in sehr geringem Überschufs heifs gefällt und als BeO gewogen.

I. 0.5291 g Salz lieferten 0.0225 g BeO = 1.5 % Be.
0.4379 g Salz lieferten 0.9943 g Halogensilber, wovon 0.9752 g
0.8607 g AgCl ergaben = 37.0 % J,
= 39.2 % Cl.

II. 2.1466 g Salz lieferten 0.0814 g BeO = 1.4 % Be.

Berechnet für $2JCl_3.BeCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Be	1.32 %	1.5	1.4
Cl	41.07 „	39.2	—
J	36.74 „	37.0	—
H_2O	20.87 „	—	—
	100.00 %		

6. Jodtrichlorid-Magnesiumchlorid, $2JCl_3.MgCl_2.8H_2O$.

Dieses (wie in der Einleitung Seite 5 erwähnt) von Filhol als einziges Doppelchlorid eines zweiwertigen Metalles beobachtete Salz erhält man leicht, indem man wie bei der Darstellung des Kobalt- oder Mangansalzes verfährt. Es bildet zerfliefsliche, gelbe Nadeln und ist über Schwefelsäure verhältnismäfsig beständig.

Filhol schrieb dem Salze auf Grund einer Bestimmung der sich beim Erhitzen desselben verflüchtigenden Menge $JCl_3 + H_2O$ fünf Moleküle Krystallwasser zu. Aus den unten angeführten Analysen geht jedoch hervor, dafs dasselbe acht Moleküle Krystallwasser enthält.

Analyse.

Das Wasser wurde auf die gleiche Weise, wie bei dem Nickelsalz, bestimmt.

I. 0.9908 g Salz lieferten 0.1566 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.4 % Mg.
0.5010 g Salz lieferten 1.1325 g Halogensilber, wovon 0.8048 g
0.7118 g AgCl ergaben = 36.2 % J,
= 39.4 % Cl.
0.5702 g Salz lieferten 0.1135 g H_2O = 19.9 % H_2O.

II. 0.7574 g Salz lieferten 0.1214 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.5 % Mg.

Berechnet für $2JCl_3.MgCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Mg	3.45 %	3.4	3.5
Cl	40.18 „	39.4	—
J	35.95 „	36.2	—
H_2O	20.42 „	19.9	—
	100.00 %		

7. Jodtrichlorid-Calciumchlorid, $2JCl_3.CaCl_2.8H_2O$.

Man löst 3 g wasserfreies Chlorcalcium in 5 g Wasser und 4 ccm Salzsäure von 1.19 spezifischem Gewicht unter Erwärmen, fügt 10 g Jod hinzu und leitet in die heifse Mischung Chlor ein. Man mufs in diesem Falle erwärmen, damit die geringe Menge Salzsäure zur Zerstörung der Jodsäure ausreicht; eine gröfsere Menge Salzsäure würde die Ausscheidung von Chlorcalcium zur Folge haben.

Das Jodtrichlorid-Calciumchlorid bildet goldgelbe Nadeln, welche an der Luft zerfliefsen.

Analyse.

I. 0.6873 g Salz lieferten 0.0536 g CaO = 5.6 % Ca.
0.6501 g Salz lieferten 1.4260 g Halogensilber, wovon 1.2174 g 1.0767 g AgCl ergaben = 35.2 % J,
= 38.1 % Cl.

II. 0.8920 g Salz lieferten 0.0720 g CaO = 5.8 % Ca.

Berechnet für $2JCl_3.CaCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Ca	5.54 %	5.6	5.8
Cl	39.31 „	38.1	—
J	35.17 „	35.2	—
H_2O	19.98 „	—	—
	100.00 %		

8. Jodtrichlorid-Strontiumchlorid, $2JCl_3.SrCl_2.8H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man wie bei der des Calciumdoppelchlorids. Aber es ist viel schwieriger, den Zusatz von Salzsäure so zu treffen, dafs sich weder Jodat, noch Chlorid ausscheidet. Meistens erhält man eine mit etwas Jodat verunreinigte Verbindung.

Das Doppelsalz bildet, wie der Calciumkörper, goldgelbe Nadeln.

Analyse.

Das Strontium wurde aus der Lösung heifs mit Ammonkarbonat gefällt, das $SrCO_3$ in $SrSO_4$ verwandelt und als solches gewogen.

I. 0.5067 g Salz lieferten 0.1151 g $SrSO_4$ = 10.8 % Sr.
0.5070 g Salz lieferten 1.0272 g Halogensilber, wovon 0.6175 g 0.5448 g AgCl ergaben = 33.1 % J,
= 35.0 % Cl.

Berechnet für $2JCl_3.SrCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Sr	11.38 %	10.8	11.4
Cl	36.88 „	35.0	35.0
J	32.99 „	33.1	33.4
H_2O	18.75 „	—	—
	100.00 %		

Im Anschluſs an die beschriebenen Salze des Jodtrichlorids sei noch ein solches des Jodmonochlorids mit Ammoniumchlorid erwähnt. Es entspricht den von Wells und Wheeler[1] dargestellten Trihalogenverbindungen der Alkalimetalle.

Man erhält das Salz durch Einleiten von Chlor in eine heiſse, konzentrierte Lösung von Ammonchlorid, die mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod versetzt ist, wobei man mit dem Einleiten aufhört, ehe die letzten Teile des Jods gelöst sind. Fügt man dann konzentrierte Salzsäure hinzu, so scheidet sich das Salz in guter Ausbeute ab.

Es bildet orangerote, teils plattige, annähernd rechtwinklige, teils prismatische Krystalle. Der Körper ist ziemlich beständig; nur allmählich zerfällt er in Jodmonochlorid und Ammonchlorid.

Analyse.

Das Ammoniak wurde aus der durch metallisches Eisen reduzierten Lösung des Salzes mit Kalilauge abdestilliert und in bekannter Weise durch *n*-Schwefelsäure bestimmt.

I. 2.0971 g Salz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 9.5 ccm *n*-Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 8.2 % NH_4.
0.5640 g Salz lieferten 1.3373 g Halogensilber, wovon 1.2225 g 1.0080 g AgCl ergaben = 57.7 % J.
= 32.2 % Cl.

Berechnet für $JCl.NH_4Cl$:		Gefunden: I
NH_4	8.37 %	8.2
Cl	32.85 „	32.2
J	58.78 „	57.7
	100.00 %	

[1] *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 85 und 442.

Bei dem Versuche, das diesem Chlorid entsprechende Bromid aus berechneten Mengen Ammoniumbromid, Brom und Jod darzustellen, wurden Salze erhalten, welche zwar Trihalogenide waren, aber stets wechselnde Mengen von Brom und Jod enthielten. Keines der beobachteten Salze zeigte genau die Zusammensetzung $NH_4Br.BrJ$, alle enthielten mehr Brom und weniger Jod, als sich für dieses berechnet. Man hat es wohl bei diesen Salzen mit isomorphen Mischungen des von Johnson[1] entdeckten Ammoniumtrijodids, NH_4J_3, und des von Bakhuis-Boozeboom[2] dargestellten Ammoniumtribromids, NH_4Br_3, zu thun.

Zwar ist die Isomorphie von Ammoniumtrijodid und Ammoniumtribromid noch nicht nachgewiesen, wohl aber sind Cäsiumtrijodid und Cäsiumtribromid nach Wells und Penfield[3] isomorph.

Die Salze sind je nach dem Gehalt an Jod dunkelorange bis granatrot. Sie bilden dicke, plattige Krystalle und sind über Schwefelsäure ganz beständig.

Beim Liegen an der Luft verlieren sie Jod und Brom, und es hinterbleibt Ammoniumbromid.

Analyse.

I. 2.2926 g Salz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 8.0 ccm *n*-Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 6.3 % NH_4.
0.6850 g Salz lieferten 1.3705 g Halogensilber, wovon 1.0001 g 0.7108 g AgCl ergaben = 56.1 % Br.
= 37.0 % J.

Hiernach verhalten sich:
$NH_4 : J : Br$ wie 1 : 0.83 : 2.0 und J : Br wie 1 : 2.5.

II. 2.1585 g Salz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 7.2 ccm *n*-Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 6.0 % NH_4.
0.6968 g Salz lieferten 1.4216 g Halogensilber, wovon 0.8470 g 0.6160 g AgCl ergaben = 66.5 % Br.
= 25.9 % J.

Hiernach verhalten sich:
$NH_4 : J : Br$ wie 1 : 0.61 : 2.51 und J : Br wie 1 : 4.

III. 0.5742 g Salz lieferten 1.1497 g Halogensilber, wovon 1.1073 g 0.7822 g AgCl ergaben = 53.6 % Br.
= 40.2 % J,

wonach
J : Br wie 1 : 2.1.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 1268.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881), 2398.
[3] *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 88.

II. Über Doppelsalze des Antimonpentachlorids.

Die im periodischen System benachbarten Elemente Zinn und Antimon zeigen bekanntlich in vieler Hinsicht grofse Ähnlichkeit; es war daher möglich, dafs die für das Zinntetrachlorid charakteristische Fähigkeit, sich mit positiven Metallchloriden zu verbinden, auch bei dem entsprechenden Antimonpentachlorid sich zeigen werde. Dies ist in der That der Fall; ich fand, dafs auch das Antimonpentachlorid zur Bildung von Doppelsalzen grofse Neigung besitzt.

Derartige Salze schienen bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein; in der Zusammenstellung der Chlorosalze von A. Werner[1] ist kein solches Salz aufgeführt, auch nicht in den Handbüchern von Gmelin-Kraut und Dammer.

Aus der kürzlich erschienenen Abhandlung von H. L. Wells und F. J. Metzger[2] über Antimontrifluorid-Cäsiumfluorid-Doppelsalze und einige andere Antimondoppelhaloide ersah ich jedoch, dafs ein Antimonpentachlorid-Cäsiumchlorid der Formel $SbCl_5.CsCl$ von Setterberg[3] bereits früher (1882) erhalten worden war. Wells und Metzger konstatierten aufs neue seine Existenz und Formel.

Den von mir beobachteten Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Magnesiumchlorid kommen folgende Formeln zu:

$$SbCl_5.SbCl_4(OH).2KCl \text{ oder } SbCl_6K.SbCl_5(OH)K,$$

$$SbCl_5.SbCl_4(OH).2NH_4Cl \text{ oder } SbCl_6NH_4.SbCl_5(OH)NH_4$$

$$SbCl_5.SbCl_4(OH).CaCl_2.9H_2O \text{ oder}$$

$$\left\{\begin{matrix} SbCl_6 \\ SbCl_5(OH) \end{matrix}\right\} Ca.9H_2O.$$

$$SbCl_5.SbCl_4(OH).2MgCl_2.17H_2O \text{ oder } SbCl_7Mg.SbCl_6(OH)Mg.17H_2O.$$

Das Kaliumsalz (und ebenso dasjenige des Ammoniums) erscheint so als Doppelverbindung von 1 Mol. des Kaliumsalzes der Hexa-

[1] *Z. anorg. Chem.* **19** (1898), 158.

[2] *Sill. Am. Journ. Sc.* **11** (1901), 451 (Juni-Heft); *Chem. Centrbl.* **1901**, II, 166.

[3] *Oefversigt k. Vetenskabs Akademiens Förhandlingar*, **1882**, 6, 27.

Über diese Arbeit Setterbergs's wurde in dem Jahresbericht von Kopp und Liebig und in den Ber. der Deutsch. Chem. Ges. nicht referiert und daher mag es wohl rühren, dafs das Cäsiumchlorantimoniat in den oben genannten Handbüchern sich nicht aufgeführt findet.

chlorantimonsäure, $SbCl_6H$, und von 1 Mol. des Kaliumsalzes der Pentachlorantimonsäure, $SbCl_5(OH)H$. Die Salze der letzteren Säure würden den von A. Miolati und J. Belluci[1] dargestellten Pentachlorplatinaten, $PtCl_5(OH)H_2$, entsprechen. Die Calciumverbindung stellt das Calciumsalz der beiden genannten Säuren dar. Dem Magnesiumsalz liegen die beiden zweibasischen Säuren $SbCl_7H_2$ und $SbCl_6(OH)H_2$ zu Grunde; Salze dieser letzteren Säuren sind von den Alkalimetallen bis jetzt nicht beobachtet worden.

Zur Darstellung der Salze fügt man das positive Chlorid zu dem Antimonpentachlorid (von letzterem 1 Mol., von ersterem $^1/_2$ Mol.) und setzt dann unter Erhitzen tropfenweise so viel verdünnte Salzsäure (von etwa 15 %) hinzu, bis völlige Lösung eingetreten ist. Die entstehende tiefgelbe Flüssigkeit liefert beim Erkalten — beim Calcium- und Magnesiumsalz mufs auch noch abgekühlt werden — die Salze in guter Ausbeute und schön krystallisiert.

Die Verbindungen besitzen die blafsgrünlich-gelbe Farbe des Clors. Sie lösen sich in wenig kaltem Wasser trübe, in viel Wasser dagegen fast ganz klar auf. Die Lösungen reagieren sauer, es findet somit hydrolytische Spaltung statt; auch die zunächst klaren Lösungen trüben sich allmählich, und im Laufe von 24 Stunden scheidet sich das gesamte Antimon als Antimonsäure ab. Kocht man die Lösungen, so findet dies in kurzer Zeit statt. Im Gegensatz hierzu kann die konzentrierte Lösung des Ammoniumchlorstannats bis zum Sieden erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden.

Erhitzt man die Antimonpentachlorid-Doppelsalze, so verflüchtigen sich Wasser, Salzsäure und Antimonchlorid, im Rückstande bleiben Antimoniat und Chlorid.

Es sei noch erwähnt, dafs das von Setterberg, sowie von Wells und Metzger erhaltene Cäsiumchlorantimoniat, sowie die von mir dargestellten Salze die einzigen bis jetzt bekannten Doppelverbindungen von Pentachloriden zu sein scheinen. Werner führt in der oben zitierten Abhandlung über Chlorosalze keine derartigen Verbindungen an, und ich konnte in der Litteratur auch sonst keine Angaben darüber finden.[2] Von Molybdänylchlorid $MoOCl_3$ haben neuerdings P. Klason und J. Nordenskjöld[3] Doppelsalze dargestellt.

[1] *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 209.

[2] Pentafluorid-Doppelsalze sind dagegen bekannt, z. B. vom Arsen- und Antimonpentafluorid mit Alkalifluoriden.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 148 und 1572.

1. $SbCl_6K.SbCl_5(OH)K$.

Dieses Salz bildet unregelmäfsig sechsseitige, dicke Blättchen, zuweilen auch ungleichseitige Pyramiden. Es ist hygroskopisch.

Analyse.

Zur Bestimmung des Antimons wurden die Salze mittels Schwefelammon in Sulfantimoniate verwandelt, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und das Gemenge von Antimonsulfid mit Schwefel bei 100° getrocknet. In einem Teil davon wurde sodann durch Erhitzen im Kohlensäurestrom der Gehalt an Antimontrisulfid ermittelt. Eine andere Menge des Salzes wurde auf die angegebene Weise von Antimon befreit und das Chlor im Filtrat nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt; um das Chlorsilber von etwa beigemengtem Schwefelsilber zu befreien, wurde es mit konzentriertem Ammoniak behandelt, die Lösung filtriert, und aus ihr das Chlorsilber wieder mit Salpetersäure abgeschieden.

Das positive Metall wurde nach Ausfällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung nach bekannten Methoden bestimmt.

I. 0.1844 g Salz lieferten 0.3997 g AgCl = 53.6 % Cl.
0.4971 g Salz lieferten 0.3042 g Antimonsulfid, wovon 0.2202 g 0.1670 g Sb_2S_3 ergaben = 33.1 % Sb.
II. 0.6578 g Salz lieferten 0.1596 g K_2SO_4 = 10.9 % K.

	Berechnet für $Sb_2Cl_{11}(OH)K_2$:	Gefunden: I	II
Sb	33.15 %	33.1	—
Cl	53.73 „	53.6	—
K	10.78 „	—	10.9
OH	2.34 „	—	—
	100.00 %		

2. $SbCl_6NH_4.SbCl_5(OH)NH_4$.

Sehr gut ausgebildete, länglich sechsseitige Täfelchen, sowie sargdeckelartige Krystalle. Zerfliefst nicht an der Luft.

Analyse.

I. 0.5759 g Salz lieferten 1.3191 g AgCl = 56.6 % Cl.
1.5482 g Salz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 4.4 ccm *n*-Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 5.1 % NH_4.
II. 0.1780 g Salz lieferten 0.4061 g AgCl = 56.4 % Cl.
III. 0.3992 g Salz lieferten 0.4129 g Antimonsulfid, wovon 0.3703 g 0.1765 g Sb_2S_3 ergaben = 35.2 % Sb.
0.3612 g Salz lieferten 0.8251 g AgCl = 56.5 % Cl.

Berechnet für $Sb_2Cl_{11}(OH)(NH_4)_2$:		Gefunden: I	II	III
Sb	35.19 %	—	—	35.2
Cl	57.04 „	56.6	56.4	56.5
NH_4	5.28 „	5.1	—	—
OH	2.49 „	—	—	—
	100.00 %			

3. $\left\{ \begin{matrix} SbCl_6 \\ SbCl_5(OH) \end{matrix} \right\} Ca.9H_2O.$

Dieses Salz krystallisiert sehr gut in mehrere cm langen Prismen. Es zerfliefst an der Luft und verwittert über Schwefelsäure.

Analyse.

I. 0.4516 g Salz lieferten 0.0279 g CaO = 4.4 % Ca.
0.4516 g Salz lieferten 0.3019 g Antimonsulfid, wovon 0.2495 g 0.1464 g Sb_2S_3 ergaben = 28.0 % Sb.
0.1962 g Salz lieferten 0.3649 g AgCl = 46.0 % Cl.
II. 0.3163 g Salz lieferten 0.5893 g AgCl = 46.1 % Cl.
III. 0.3972 g Salz lieferten 0.0267 g CaO = 4.8 % Ca.
0.3514 g Salz lieferten 0.1949 g Antimonsulfid, wovon 0.1676 g 0.1202 g Sb_2S_3 ergaben = 28.4 % Sb.

Berechnet für $Sb_2Cl_{11}(OH)Ca.9H_2O$:		Gefunden: I	II	III
Sb	28.31 %	28.0	—	28.4
Cl	45.90 „	46.0	46.1	—
Ca	4.71 „	4.4	—	4.8
OH	2.00 „	—	—	—
H_2O	19.08 „	—	—	—
	100.00 %			

4. $SbCl_7Mg.SbCl_6(OH)Mg.17H_2O.$

Teils lange Prismen, teils Blättchen. Dieses Salz ist sehr hygroskopisch.

Analyse.

I. 0.4930 g Salz lieferten 0.8645 g AgCl = 43.4 % Cl.
1.0037 g Salz lieferten 0.4212 g Antimonsulfid, wovon 0.3477 g 0.2586 g Sb_2S_3 ergaben = 22.3 % Sb.
1.0037 g Salz lieferten 0.1923 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.3 % Mg.
II. 0.2226 g Salz lieferten 0.3870 g AgCl = 43.0 % Cl.
0.3708 g Salz lieferten 0.1554 g Antimonsulfid, wovon 0.0997 g 0.0740 g Sb_2S_3 ergaben = 22.2 % Sb.

Berechnet für $Sb_2Cl_{13}(OH)Mg_2.17H_2O$:		Gefunden: I	II
Sb	22.41 %	22.3	22.2
Cl	42.94 „	43.4	43.0
Mg	4.55 „	4.3	—
OH	1.58 „	—	—
H_2O	28.52 „	—	—
	100.00 %		

München, Laboratorium für angewandte Chemie der Königl. Universität.